

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03285873 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 12 . 91**

(51) Int. Cl

**C04B 35/52**  
**C01B 31/02**  
**H01M 4/88**  
**H01M 4/96**

(21) Application number: **02086947**

(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(22) Date of filing: **30 . 03 . 90**

(72) Inventor: **MURAKAMI SHIGERU**

(54) **CARBON PLATE AND PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To stably produce porous carbon electrodes for fuel cells in a high product yield by impregnating a liq. thermosetting resin into a sheet of carbon fibers or a precursor of the carbon fibers, curing the resin, piercing many fine holes in the resulting cured sheet in a direction perpendicular to the surface of the sheet and burning the sheet.

CONSTITUTION: A liq. thermosetting resin such as phenol resin or furan resin is impregnated into a sheet

of carbon fibers or a precursor of the carbon fibers such as cellulose fibers and the resin is cured. Many fine holes of  $\leq 1.0\text{mm}$  diameter are pierced in the resulting cured sheet or a laminate of such sheets at  $\leq 10\text{mm}$  intervals in a direction perpendicular to the surface of the sheet with a tool such as a frog and the sheet or laminate is burned. A carbon plate having uniform quality, 50-80% porosity and  $50\text{-}250\text{kg/cm}^2$  compress strength and suitable for porous electrodes for fuel cells can stably be produced.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-285873

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月17日

C 04 B 35/52  
 C 01 B 31/02  
 C 04 B 35/52  
 H 01 M 4/88  
 4/96

E 8821-4G  
 A 6345-4G  
 G 8821-4G  
 C 9062-4K  
 M 9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑭ 発明の名称 炭素板及びその製造法

⑯ 特 願 平2-86947

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者 村 上 繁 長野県大町市大字大町6850 昭和電工株式会社大町研究所内

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑳ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭素板及びその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 炭素繊維と熱硬化性樹脂の炭化物からなる炭素板であって、該板の面に垂直方向に多数の微細孔を有する炭素板。

(2) 炭素繊維又はその前駆体のシートに熱硬化性樹脂液を含浸し、硬化後シート面に垂直方向に多数の微細孔を穿ち、次いで焼成することを特徴とする炭素板の製造法。

(3) 炭素繊維又はその前駆体のシートに熱硬化性樹脂液を含浸し、この複数枚を積層圧着し、硬化した後、積層シート面に垂直方向に多数の微細孔を穿ち、次いで焼成することを特徴とする炭素板の製造法。

(4) 炭素繊維又はその前駆体のシートに熱硬化性樹脂液を含浸し、硬化した後、この複数枚を積層圧着し、該積層シート面に垂直方向に多数の微

細孔を穿ち、次いで焼成することを特徴とする炭素板の製造法。

(5) 炭素繊維又はその前駆体のシートに熱硬化性樹脂液を含浸し、硬化した後、該シート面に垂直方向に多数の微細孔を穿ち、この複数枚を積層圧着し、次いで焼成することを特徴とする炭素板の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は燃料電池の電極等を使用される炭素板及びその製造法に関する。

〔従来の技術〕

燃料電池の多孔質炭素電極板は炭素繊維シートあるいはその前駆体繊維シート、紙等のセルローズ繊維シート等に熱硬化性樹脂液を含浸し、硬化、焼成することによって製造されることが多い。

上記シートは一般に生産性のよい抄紙方法により得られるが、多孔質炭素板用シートは面内が均一で且つ嵩高な必要があるため、抄紙工程で様々な工夫がなされている(特開昭62-12681、同

60-122711、特開平1-29891)。

〔発明が解決しようとする課題〕

燃料電池用多孔質電極炭素板は面に垂直方向のガス透過性が高いことが望まれる。しかし大きな気孔を有する炭素板は電極としての性能が悪く、また強度的にも問題が生ずる。望ましい電極としての炭素板は微細な気孔が多数、面に垂直方向に分布していることである。

例えばリン酸型燃料電池は濃厚なリン酸液を電解質に使用し、水素及び酸素を燃料とし、多孔質電極炭素板上で白金触媒を使用した化学反応を利用し、反応に伴うエネルギーを電気として取出している。この際燃料である水素および酸素が多孔質電極炭素板上を拡散して白金触媒上で効率よく反応するには、この炭素板の面に垂直方向のガス透過性が優れている必要がある。

前記した従来法では抄紙を種々工夫しているが、上記の要求を満足するものは得られていない。

本発明の目的は炭素板の面に垂直方向のガス透過性がよく、かつ電極板として薄くても十分な強

度があり、さらに製造も容易な炭素板を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

焼成炭素板は脆くかつ硬いので、これに微細な孔を多数、加工によって設けることは不可能である。また、電極としての炭素板はかなり薄いのでポーラスなものは強度的にも問題が生ずる。

本発明者は炭素板に炭素繊維を含有させることによって補強すると共に、熱硬化性樹脂の硬化体は容易に微細な孔あけができ、かつこれを焼成しても、大部分の孔は残ることを見出し、本発明に至ったものである。

即ち、本発明は炭素繊維と熱硬化性樹脂の炭化物からなる炭素板で、この炭素板の面に垂直方向に多数の微細孔を有する炭素板である。

この炭素板の製造法は炭素繊維又はその前駆体のシートに熱硬化性樹脂液を含浸し、これを硬化後その面に垂直方向に多数の微細孔を穿ち、焼成する方法、又は前記含浸シートを、①積層圧着、硬化、穿孔、焼成、②硬化、積層圧着、穿孔、焼

成、③硬化、穿孔、積層圧着、焼成、の各手順で行なう方法である。

以下本発明を詳しく説明する。

本発明の炭素板は炭素繊維と熱硬化性樹脂の炭化物からなる、即ち炭化物中に炭素繊維が分散し、炭化物で一体に結合されている。

この炭素繊維はPAN系、ピッチ系等からつくられた既に炭素繊維となっているものが用いられる外、その前駆体として紙等のセルロース繊維、あるいはPAN系等の有機繊維を不融化等の処理をし、樹脂が炭化されるとき同時に炭素繊維化したものでもよい。なお、不融化処理は樹脂含浸後でも可能である。

熱硬化性樹脂はフェノール樹脂、フラン樹脂等が用いられ、これらの炭化物はいわゆるガラス状カーボンと伝わるものである。

炭素板における炭素繊維の含有量は炭素板の強度、気孔率等に関係する。さらに気孔率は焼成条件、例えば昇温速度、加圧の有無等によって影響を受ける。これらの条件によって炭素繊維の含有

量の望ましい値も変わってくるが、一般的には50～90重量%が適する。

炭素板はその面に垂直方向に多数の微細孔を有する。気孔はこの外にも、熱硬化性樹脂が炭化する際あるいはセルロース繊維等を用いたときはその炭化の際にも生ずる。

微細孔は炭素板を貫通している場合もあれば、後述する製法で述べるように積層炭素板では各々の炭素板に穿孔後積層する場合もあるので炭素板全体を通しては貫通孔にはならないものも含まれる。炭素板はこの微細孔以外に気孔をもっているため全体の貫通孔でなくても他の気孔を通して連通することが多く、本発明の効果は損われない。

微細孔の孔径は小さいものが多数存在することが望ましいが、あまり小さい孔径は製法上の制限がある。実用上孔径1.0mm以下、孔の間隔10mm以下の範囲が適当である。

本発明の炭素板のその他の特性値で一般的な範囲を挙げれば微細孔を含む気孔率は50～80%、圧縮強度は50～<sup>250</sup>/<sub>200</sub>kg/cm<sup>2</sup>程度である。

炭素板の厚さは燃料電池の電極では通常0.4～2.0 mm程度である。

次に製造法の発明について説明する。

まず炭素繊維又はその前駆体繊維（前述）をシートにする。それには例えば繊維と抄紙用バインダーから抄紙法によって得ることができる。セルロース繊維の場合は紙がそのまま使用できる。

このシートに熱硬化性樹脂液を含浸する。含浸はシートを樹脂液中に浸漬する等の方法で行なう。樹脂の含浸量は樹脂液の固形分濃度、樹脂液にシートを浸漬、引上げ後の圧着の程度等によって調整することができる。前記した炭素板中の炭素繊維の含有料を50～90重量%とするには炭素繊維43～82重量%、残りが含浸樹脂（固形分）、前駆体繊維では50～90重量%、残りを含浸樹脂とすればよい。含浸後常法に従って乾燥、硬化する（硬化したものをプリプレグと称する）。

プリプレグは次にその面に垂直方向に穿孔加工されるが、それには生花用の剣山と同様の装置を用いればよい。プリプレグ板は焼成した炭素材と

違って容易に穿孔加工ができる。

焼成は例えば黒鉛板にプリプレグ板を挟み、通常の方法に従って800℃以上の温度で行なう。さらに必要な場合は黒鉛化を行なうこともできる。

本発明において炭素繊維等のシートが厚い場合は1枚のシートでよいが、樹脂含浸を均一化し、性能のよい電極用炭素板とするには積層構造とすることが好ましい。積層の仕方については前記①～③のいずれでもよい。積層は硬化前後いずれでもよいが穿孔加工はすべて硬化後に行なう。

#### 〔作 用〕

プリプレグの穿孔加工は容易であり、しかも熱硬化性樹脂なので硬化したものは焼成しても微細な孔は変形等はあっても害があることがない。微細孔は板に垂直方向に通っているが、積層板の場合、穿孔後積層すると貫通孔とはならないが、炭素板にはそれ以外にも気孔があるので、全体として板に垂直方向に対する通気性がよくなり、燃料電池の電極としての性能が向上する。

#### 〔実施例〕

太さ約15mm×長さ約3mmの不融化したポリアクリロニトリル繊維（東邦レーヨン製、商品名：ベスロン）70重量部と抄紙用バインダー（旭化成製、商品名：アクリルバインダーA302）30重量部を丸網抄紙機（東洋精機製作所製、T・S・S式シートマシン）により100g/m<sup>2</sup>のシートとした。

このシートをエタノールにて濃度40%に希釈したフェノール樹脂溶液に含浸し、100℃で7分間乾燥予備硬化し含浸量40%のプリプレグとした。

このプリプレグに生花用剣山を用いて穴径約0.7φmm、穴間隔約7mmの穴を均一に穴開け加工した後、20枚積層し、160℃で20分間、約0.5kg/cm<sup>2</sup>の条件で熱圧着し、厚さ3mm×200mm角の大きさの積層板とした。

また比較として穴開け加工をしないプリプレグを同様に積層板とした。

このようにして得られた積層板を黒鉛板に挟持し、常法により昇温速度15℃/hrで1000℃に処理した後、アチソン炉タイプの黒鉛化炉で再度熱処

理し3000℃で3黒鉛化処理を施し、多孔質炭素板を得た。

この多孔質炭素板の各種物性を調べた結果を表1に示した。表1の結果より明らかなように本発明に係る多孔質炭素板は面に垂直方向のガス透過性に優れていることが明らかとなった。

表1：物性測定結果

	気孔率 (%)	圧縮強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	熱伝導率厚さ方向 k cal / m hr °C	ガス透過量 ml / cm <sup>2</sup> · hr · mmHg
実施例	85	210	1.7	1400
比較例	84	290	1.6	500

\*) ガス透過量：リン酸型燃料電池用としては一般に1000以上が適している。

〔効 果〕

本発明により得られる多孔質炭素板は実施例の結果に見られるように従来の多孔質カーボン板と同様にリン酸型燃料電池用多孔質電極炭素板として充分使用可能な物性を具備している。また面に垂直方向のガス透過性が従来品に比べて優れている。

この特徴は、リン酸型燃料電池用多孔質炭素板として電池の性能向上に寄与するところ大と思える。また附随的ではあるが本発明による多孔質炭素板の製造法は抄紙工程での収率向上、生産性向上に役立つため、安定した且つ均一な製品を得ることに役立つものである。

出 願 人    昭 和 電 工 株 式 会 社

代 理 人    弁 理 士    寺 田    寛